

(19) FEDERAL REPUBLIC  
OF GERMANY



GERMAN PATENT AND  
TRADEMARK OFFICE

(12) Patent Specification  
(10) DE 43 16 666 C1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
D 06 M 15/356  
D 06 M 13/244  
D 06 M 15/53  
C 04 B 16/06  
// D06M 101:28

(21) Reference number: P 43 16 666.0-43  
(22) Date of application: 05/13/93  
(43) Date of disclosure: -  
(45) Date of publication of the patent grant: 12/08/94

Opposition may be filed within 3 months of publication of the grant

(73) Patent assignee:

Märkische Faser AG Premnitz, 14727 Premnitz, DE;  
Ballschuh, Detlef, Dr. 12524 Berlin, DE; Ohme,  
Roland, Dr., 12527 Berlin, DE; Seibt, Horst, Dr.,  
10407 Berlin, DE; Engelbrecht, Lothar, Dr., 10365  
Berlin, DE

(72) Inventors:

Schöning, Klaus-Jürgen, Dipl.-Ing., 14712  
Rathenow, DE; Ballschuh, Detlef, Dr. 12524 Berlin,  
DE; Ohme, Roland, Dr., 12526 Berlin, DE; Seibt,  
Horst, Dr., 10407 Berlin, DE; Engelbrecht, Lothar,  
Dr., 10365 Berlin, DE; Ellmann, Rita, Dipl.-Chem.,  
14727 Premnitz, DE; Schmidt, Burkhard, Dr., 14727  
Premnitz, DE

(56) Publications considered in determining  
patentability:

DE-OS 37 21 416  
DE-OS 27 10 008

(54) Hydrophilizing agent

(57) The present invention relates to a hydrophilizing agent which is made of a combination of a polymeric cationic compound, a betainic compound, and a sulfobetaine sulfinate or sulfobetaine sulfonate as main components, which, from defined diluted aqueous solutions, independently adsorbs on the surface of the synthetic fibers as a complex and assembles itself from the compounds cited above in the molecular ratio of 1:1:0 to 1:1:1. The hydrophilic film implemented on the fiber surface improves the usage properties of synthetic fibers for technical fields of use, particularly reinforcing and process fibers based on acrylonitrile for use in hydraulic binders.

## Description

The present invention relates to a hydrophilizing agent for finishing synthetic fibers for technical fields of use, particularly reinforcing and process fibers based on acrylonitrile, for use in hydraulic binders.

It is known that, for example, building material mixtures are mixed and processed with fiber materials (technical fibers) in order to thus optimize and/or reformulate building materials.

Fiber-reinforced construction materials are known to have especially advantageous technical properties for their application. Thus, high-strength acrylonitrile fibers in particular, such as Dolanite, are already used both in fiber cement products and in the production of friction linings. In these and other building materials, such as plaster, mortar, and concrete, the bending behavior, the energy absorption capability, and the shrinkage crack resistance are significantly improved by the polyacrylonitrile fibers in comparison to unreinforced materials.

It has been shown from strength and elasticity experiments that synthetic fibers, especially polyacrylonitrile fibers of a specific composition, are particularly suitable for this purpose on the basis of their good price-performance ratio. These synthetic fibers typically have a hydrophobic surface and may be incorporated poorly into cement or plaster conglomerates.

A possibility for hydrophilizing the fiber surface has been sought through chemical modifications of the fibers. In the textile industry, this has been achieved in that the synthetic fibers are treated with polyamide derivatives, e.g., aqueous solutions of polycaprolactam, which contains hydrophilic groups made soluble through oxyethylation [H. Frotscher, SVF - Fachorgan Textilveredl. 19, 188, (1964)]. Chemically finishing technically usable synthetic fibers typically leads to a loss in quality of the fibers for technical use.

Polyacrylonitrile fibers may be hydrophilically finished through chemical treatment (complex anoxidation of the fiber surface). A further problem arises during the incorporation of synthetic fibers into building materials. Various cement-bonded or plaster-bonded building material mixtures which contain fibers must be dampened in a mixer with water, which, however, may frequently lead to nodule formation since the hydraulic binding agents, cement or plaster, have a high affinity for water. Such nodule formation, which particularly arises in building material mixtures containing organic or inorganic fibers, such as paper fibers or synthetic fibers, besides the hydraulic binding agents, interferes with the further processing of the building material mixture and impairs the quality of the final product. If the fibers are merely pre-dampened with water, nodule formation may still occur due to a compaction and matting effect. Solutions for this have been suggested in DE-OS 38 13 341. In this case, the cement-bound or plaster-bound building material mixtures are dampened in that the necessary water is added in the form of a stable foam. For this purpose, surfactants are necessary, both for wetting and for foam stabilization. In addition, this method may only be used in specific methods for manufacturing building material mixtures. For the manufacture of fiber-containing cement building slabs, this is not possible. In this case, only hydrophilically finished fibers may be used. If PAN fibers are used, they may be either chemically finished or modified through polymer-like chemical surface reactions. Chemically finishing the reinforcing fibers with surfactants must be performed in such a way that during the cement slab manufacturing, this finish is not greatly reduced or removed completely from the fiber surface through a competing desorption. The binding of the fiber material to the cement must also not be impaired. In addition, care must also be taken that the fibers are hydrophilically finished during the chemical hydrophilizing finishing, but appearances of separation do not then occur during the incorporation into building material mixtures. The film adsorbed on the fibers is therefore simultaneously to have a binding affinity to the building material mixture.

In the case of a modification performed through surface reaction, the strength of the fibers is often impaired. In connection with this, alkaline attack on the fibers may occur more easily during processing, in the cement, for example. Aqueous cement solutions have a highly alkaline pH value. Temporary strong heating arises during setting of the cement, through which the strength of the fibers is damaged due to alkaline attack.

In order to obtain better ability to be incorporated, it was suggested in DE-OS 39 08 782 that the PAN fibers used in building material mixtures be previously loaded with at least one particle of the matrix material used, in that the PAN fibers are previously permanently loaded in an additional method with the matrix material, in this case with sand, through an adhesive bond. Therefore, an additional method is necessary and the fibers thus produced are only usable for one specific intended purpose.

The present invention is therefore based on the object of providing a hydrophilizing agent, with the aid of which synthetic fibers for technical purposes, particularly reinforcing and process fibers based on acrylonitrile, for use in hydraulic binders, may be independently hydrophilically finished in the manufacturing process.

This object is achieved according to the present invention by a hydrophilizing agent which is made of a combination of a polymeric cationic compound, a betainic compound, and a sulfobetaine sulfinate or sulfobetaine sulfonate as main components in the molecular ratio of 1:1:0 to 1:1:1, which, from defined diluted aqueous solutions, independently adsorb on the surface of the synthetic fibers as a complex.

The combination is made of a polymeric cationic compound, a betainic interfacially active material, and an anionic surfactant having partially betainic character, which surprisingly spontaneously adsorb on the fiber surface without preferred competing reactions occurring.

The compound types cited are adsorbed independently in the defined molecular ratio if the concentration ratios of the compound used are maintained.

This combination ratio was confirmed through extraction of the compounds adsorbed. In order that this procedure may be performed in the correct ratio and without difficulties arising in regard to application, further formulation auxiliary agents must be added to this combination of compounds.

Firstly, it is necessary that an additional non-ionic surfactant also be incorporated, since better solution speed then occurs when the hydrophilizing agent is used. A non-ionic surfactant which has a HLB value between 12 and 15 is typically used. Preferably, a non-ionic surfactant is used since this material does not represent a competitor for the compound combination under the conditions of the absorption on the fiber. The finished surface may not be impaired by additional formulation auxiliary agents which subsequently interact with the finished surface. These also include, for example, additives which are to prevent too much foam production during processing. In addition, the combination of compounds cited above adsorbed on the surface reacts with additional silicate water-soluble compounds used during the manufacturing process of the synthetic fibers, such as water glass, to form a film.

The hydrophilizing agent includes:

- 4 to 12 weight-percent of a polymeric pyrrolidinium salt,
- 4 to 13 weight-percent of an oxyethylated alkyl or dialkyl ammonium betaine, and
- 4 to 7 weight-percent of an alkyl-bis(polyoxyethylene)-ammonium sulfobetaine-sulfinate and/or sulfobetaine sulfonate as the main components, and
- 1 to 5 weight-percent of a non-ionic surfactant,
- 5 to 10 weight-percent of a low molecular weight alcohol or diol,
- 0.05 to 2 weight-percent of a foam inhibitor,
- 0.05 to 2 weight-percent of a supporting film former and makeup to 100 weight-percent with water, the main components being provided in the mole ratio of 1:1:1.

For example, poly-1,1-dimethyl-3,4-dimethylene-pyrrolidinium-chloride, which may be manufactured through radically initiated polymerization of dimethyl-diallyl-ammonium chloride in water using various initiator systems, mainly peroxodisulfates, is suitable as the polymeric cationic compound. Thus, polymerization methods and synthetic technologies are known, according to which, as a function of special method conditions, initiator systems, or polyfunctional copolymers, either linear, high molecular weight water-soluble polymers or branched, high molecular weight water-soluble polymers may be obtained.

By influencing the polymerization conditions, such as

- monomer concentration,
- possible comonomer component (such as SO<sub>2</sub> or acrylic acid amides, triallyl ammonium salts),
- dosing speed and concentration of the initiator,
- the oxidation conditions during the initiator dosing
  - low molecular weight,
  - middle molecular weight,
  - high molecular weight, and
  - high molecular weight branched polymers may be preferentially manufactured.

High molecular weight branched polymers have especially good technical application properties.

Those betainic compounds which are manufactured from oxyethylated tertiary amines with a preferable alkyl chain length of C<sub>14</sub> to C<sub>18</sub> and a polyoxyethylene content of 3 to 20 EO units via allylation using allyl chloride and subsequent sulfonation using hydrogen sulfide in the presence of air oxygen as an initiator at pH 4-7 are especially suitable. These oxyethylated sulfobetaines manufactured in this way may also be admixed with carbobetaines, manufactured from the same starting compounds (oxyethylated tertiary amines) using chloroacetic acid salts, in the mole ratio up to 1:1.

If, during the reaction of the oxyethylated allyl-n-alkyl ammonium compounds, a sulfosulfonation to mixtures made of, for example, hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine and sodium-hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-2-sulfinate)-3-sulfopropyl-ammonium betaine is performed, in a following oxidation the sulfinate group may be partially or completely converted into the sulfonate group. As a function of the reaction guiding, the sulfinate or sulfonate sulfobetaine may be obtained in pure form or in mixtures of varying compositions. The pure sulfinate and/or sulfonate sulfobetaine or the mixture having the corresponding sulfobetaines may be used in the hydrophilizing agent as a well-adsorbing hydrophilic film former and as a protective coating for the alkaline attack on the fibers. To improve the usage value properties, a non-ionic surfactant is used. Oxyethylated fatty alcohol mixtures of chain length C<sub>9</sub> to C<sub>18</sub> having an average content of 8 to 15 EO units, C<sub>8</sub> to C<sub>13</sub> alkyl phenyl polyoxyethylenes having 8 to 15 EO units, or technical oxyethylated fatty alcohol mixtures, which are manufactured through selective reduction of fatty acid mixtures with a high component of unsaturated acids to obtain the double bonds and have an average of 16 to 18 C atoms and an average EO content of 5 to 15 EO units, may be used as the non-ionic surfactant. Furthermore, non-ionic surfactants, which are included in the type of fatty alkyl polyoxypropylene-polyoxyethylenes, are suitable for this purpose.

Chain-terminated dimethylpolysiloxanes are used as the foam inhibitor.

For the film improvement, a mixture made of triethoxysilylpropylamine and the alcoholysis product of a chain-terminated H-polysiloxane is used as a supporting film former.

The hydrophilizing agent according to the present invention has the following advantages:

## DE 43 16 666 C1

The hydrophilic film which forms independently from defined diluted, aqueous solutions on the hydrophobic fibers in the form of a complex which is made of a cationic polymer compound, a betainic compound, and possibly a sulfinate sulfobetaine or sulfonate sulfobetaine.

This complex located on the fiber is capable of implementing a silicate film.

The hydrophilic film implemented on the fiber surface also has a protective function in regard to an alkaline attack on the fiber surface by the alkaline milieu in hydraulic binders.

The present invention will be described on the basis of the exemplary embodiments:

### Example 1

The hydrophilizing agent according to the present invention is made of:

8 weight-percent of a cationic polymer – a dimethyl diallyl ammonium chloride-sulfur dioxide copolymer, which was manufactured according to DE-OS 37 21 416 through radically initiated copolymerization of a 50-70% aqueous dimethyl diallyl ammonium chloride solution saturated with sulfur dioxide,  
5 weight-percent hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 4 EO units,  
4 weight-percent hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-2-sulfinate-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 4 EO units,  
2.5 weight-percent hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-carboxymethyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 5 EO units,  
5 weight-percent oxyethylated fatty alcohol mixture of the chain length from C<sub>9</sub> to C<sub>18</sub> atoms with an average EO content of 12 units or a nonyl phenyl polyoxyethylene with 8 to 12 EO units,  
10 weight-percent butane diol-1,3,  
0.2 weight-percent chain-terminated dimethylpolysiloxane,  
0.25 weight-percent of a mixture made of triethoxysilylpropylamine and the alcoholysis product of a chain-terminated H-polysiloxane,  
with the remainder water.

It was used in diluted aqueous solution to finish reinforcing and process fibers based on acrylonitrile for use in hydraulic binders.

### Example 2

A hydrophilizing agent according to the present invention was manufactured from:

7 weight-percent cationic polymer, which is a partially amphoteric terpolymer and was manufactured, for example, according to DE-OS 27 10 008 through radically initiated copolymerization of a 50-70% aqueous dimethyl diallyl ammonium chloride solution saturated with sulfur dioxide, to which 10 mole-percent maleic acid had previously been added,  
4.6 weight-percent hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 4 EO units,  
4.6 weight-percent hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-2-sulfinate-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 4 EO units,  
1 weight-percent hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-carboxymethyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 3 EO units,  
5 weight-percent oxyethylated fatty alcohol mixture of the chain length from C<sub>9</sub> to C<sub>18</sub> atoms with an average EO content of 12 units or a nonyl phenyl polyoxyethylene with 8 to 12 EO units,  
2 weight-percent butane diol-1,3,  
0.18 weight-percent chain-terminated dimethylpolysiloxane,  
0.14 weight-percent of a mixture made of triethoxysilylpropylamine and the alcoholysis product of a chain-terminated H-polysiloxane,  
with the remainder water,

and was used to finish technical PAN fibers for use in hydraulic binders.

### Example 3

A hydrophilizing agent made of:

7.0 weight-percent cationic polymer – a branched chain polydimethyl diallyl ammonium chloride with a low residual oligomer component, which was manufactured, for example, according to EP 264 710 (example 12) through radically

## DE 43 16 666 C1

initiated copolymerization of a 52.3% aqueous dimethyl diallyl ammonium chloride solution with 0.5 mole-percent methyl triallyl ammonium chloride,  
 9.6 weight-percent sulfobetaine sulfonate/sulfobetaine-1:1 component mixture of hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-2,3-disulfopropyl-ammonium betaine and hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 4 EO units,  
 5 weight-percent oxyethylated fatty alcohol mixture of the chain length from C<sub>9</sub> to C<sub>18</sub> atoms with an average EO content of 12 units or a nonyl phenyl polyoxyethylene with 8 to 12 EO units,  
 2 weight-percent butane diol-1,3,  
 0.2 weight-percent chain-terminated dimethylpolysiloxane,  
 0.22 weight-percent of a mixture made of triethoxysilylpropylamine and the alcoholysis product of a chain-terminated H-polysiloxane,  
 with the remainder water

was manufactured and used for finishing a reinforcing fiber based on PAN.

### Example 4

The hydrophilizing agent was manufactured from:

8 weight-percent cationic polymer - a branched-chain, polycationic sulfobetaine, which was manufactured through radically initiated (sulfite/peroxodisulfate) copolymerization of a 60% aqueous dimethyl diallyl ammonium chloride solution, to which 0.2 mole-percent of cross-linking comonomers of methyl triallyl ammonium chloride was added during the progressing polymerization,  
 8 weight-percent sulfobetaine sulfonate/sulfobetaine-1:1 component mixture of dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylene)-2-sulfinate-3-sulfopropyl-ammonium betaine and dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 3 EO units,  
 2 weight-percent dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylene)-carboxymethyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 4 EO units,  
 5 weight-percent oxyethylated fatty alcohol mixture of the chain length C<sub>18</sub> atoms with an unsaturated component in the chain and an average EO content of 15 units,  
 4 weight-percent of a mixture of propane diol-1,3 and n-butanol in the weight ratio 1:1,  
 0.15 weight-percent chain-terminated dimethylpolysiloxane,  
 0.18 weight-percent of a mixture made of triethoxysilylpropylamine and the alcoholysis product of a chain-terminated H-polysiloxane,  
 with the remainder water,

and used for finishing a reinforcing fiber based on PAN.

### Example 5

Hydrophilizing agent, made of

9 weight-percent cationic polymer - a commercially available homopolymer of dimethyl diallyl ammonium chloride having an average molar mass of 40,000 g/mole,  
 6 weight-percent hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 4 EO units,  
 4 weight-percent sulfobetaine sulfonate/sulfobetaine-1:1 component mixture of dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylene)-2-sulfinate-3-sulfopropyl-ammonium betaine and dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 3 EO units,  
 5 weight-percent oxyethylated fatty alcohol mixture of the chain length C<sub>18</sub> atoms with an unsaturated component in the chain and an average EO content of 15 EO units,  
 8 weight-percent of a mixture of propane diol-1,3 and n-butanol in the weight ratio 1:1,  
 0.24 weight-percent chain-terminated dimethylpolysiloxane,  
 0.25 weight-percent of a mixture made of triethoxysilylpropylamine and the alcoholysis product of a chain-terminated H-polysiloxane,  
 with the remainder water.

It was used for finishing a reinforcing fiber based on PAN.

### Example 6

Hydrophilizing agent; made of

8 weight-percent cationic polymer -- a commercially available homopolymer of dimethyl diallyl ammonium chloride having an average molar mass of 80,000 g/mole,

10 weight-percent sulfobetaine sulfonate/sulfobetaine-1:1 component mixture of hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylene)-2,3-disulfopropyl-ammonium betaine and hexadecyl/octadecyl -bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with a polyoxyethylene content of 3 EO units,

5 weight-percent oxyethylated fatty alcohol mixture of the chain length from C<sub>9</sub> to C<sub>18</sub> atoms with an average EO content of 12 units or a nonyl phenyl polyoxyethylene with 8 to 12 EO units,

2 weight-percent butane diol-1,3,

0.25 weight-percent chain-terminated dimethylpolysiloxane,

0.3 weight-percent of a mixture made of triethoxysilylpropylamine and the alcoholysis product of a chain-terminated H-polysiloxane,

with the remainder water.

It was used for finishing a reinforcing fiber based on PAN.

#### Patent Claims

What is claimed is:

1. A hydrophilizing agent for finishing synthetic fibers for technical fields of use, particularly reinforcing and process fibers based on acrylonitrile, for use in hydraulic binders, made of

4 to 12 weight-percent of a polymeric pyrrolidinium salt,

4 to 13 weight-percent of an oxyethylated alkyl or dialkyl ammonium betaine, and

4 to 7 weight-percent of an alkyl-bis-(polyoxyethylene)-ammonium sulfobetaine-sulfinate and/or sulfobetaine sulfonate as the main components, and

1 to 5 weight-percent of a non-ionic surfactant,

5 to 10 weight-percent of a low molecular weight alcohol or diol,

0.05 to 2 weight-percent of a foam inhibitor,

0.05 to 2 weight-percent of a supporting film former and makeup to 100 weight-percent with water, the main components being provided in the mole ratio of 1:1:1.

2. The hydrophilizing agent according to Claim 1, characterized in that poly-1,1-dimethyl-3,4-dimethylene-pyrrolidinium-chloride or copolymers of dimethyl diallyl ammonium chloride with sulfur dioxide or acrylic acid amide are used as the polymeric pyrrolidinium salt.

3. The hydrophilizing agent according to Claim 1, characterized in that the oxyethylated alkyl or dialkyl ammonium betaine is an alkyl-bis-(polyoxyethylene)-3-sulfopropyl-ammonium betaine with an alkyl chain length of C<sub>14</sub> to C<sub>18</sub> and a polyoxyethylene content of 3 to 20 EO units.

4. The hydrophilizing agent according to Claim 1, characterized in that the alkyl-bis-(polyoxyethylene)-ammonium-sulfobetaine-sulfinate is an alkyl-bis-(polyoxyethylene)-2-sulfinate-3-sulfopropyl-ammonium betaine with an alkyl chain length of C<sub>14</sub> to C<sub>18</sub> and a polyoxyethylene content of 3 to 20 EO units.

5. The hydrophilizing agent according to Claim 1, characterized in that the alkyl-bis-(polyoxyethylene)-ammonium-sulfobetaine-sulfonate is an alkyl-bis-(polyoxyethylene)-2,3-disulfopropyl-ammonium betaine with an alkyl chain length of C<sub>14</sub> to C<sub>18</sub> and a polyoxyethylene content of 3 to 20 EO units.



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 43 16 666 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**D 06 M 15/356**  
D 06 M 13/244  
D 06 M 15/53  
C 04 B 16/06  
// D06M 101:28

②① Aktenzeichen: P 43 16 666.0-43  
②② Anmeldetag: 13. 5. 93  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 8. 12. 94

DE 43 16 666 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Märkische Faser AG Premnitz, 14727 Premnitz, DE;  
Ballschuh, Detlef, Dr., 12524 Berlin, DE; Ohme,  
Roland, Dr., 12527 Berlin, DE; Seibt, Horst, Dr., 10407  
Berlin, DE; Engelbrecht, Lothar, Dr., 10365 Berlin, DE

⑦② Erfinder:

Schöning, Klaus-Jürgen, Dipl.-Ing., 14712 Rathenow,  
DE; Ballschuh, Detlef, Dr., 12524 Berlin, DE; Ohme,  
Roland, Dr., 12526 Berlin, DE; Seibt, Horst, Dr., 10407  
Berlin, DE; Engelbrecht, Lothar, Dr., 10365 Berlin,  
DE; Ellmann, Rita, Dipl.-Chem., 14727 Premnitz, DE;  
Schmidt, Burkhard, Dr., 14727 Premnitz, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 37 21 416  
DE-OS 27 10 008

⑤④ Hydrophilierungsmittel

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Hydrophilierungsmittel, das aus einer Kombination einer polymeren kationischen, einer betainischen Verbindung sowie einem Sulfobetainsulfonat oder Sulfobetain-sulfonat als Hauptkomponenten besteht, das aus definierten verdünnten wäßrigen Lösungen selbständig auf die Oberfläche der synthetischen Fasern als Komplex aufzieht und sich aus oben genannten Verbindungen im Molekularverhältnis von 1 : 1 : 0 bis 1 : 1 : 1 zusammensetzt. Der auf der Faseroberfläche ausgebildete hydrophile Film verbessert die Gebrauchswerteigenschaften von Synthesefasern für technische Einsatzgebiete, insbesondere von Armierungs- und Prozeßfasern auf Acrylnitrilbasis für den Einsatz in hydraulischen Bindern.

DE 43 16 666 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Hydrophilierungsmittel zur Ausrüstung von Synthesefasern für technische Einsatzgebiete, insbesondere von Armierungs- und Prozeßfasern und Acrylnitrilbasis, für den Einsatz in hydraulischen Bindern.

Es ist bekannt, daß beispielsweise Baustoffmischungen mit Fasermaterialien (technischen Fasern) gemischt und verarbeitet werden, um damit Baustoffe zu optimieren bzw. neu zu gestalten.

Faserverstärkte Konstruktionsmaterialien weisen bekanntlich besonders vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften auf. So werden insbesondere hochfeste Acrylnitrilfasern, wie z. B. Dolanit, bereits sowohl in Faser-Zementprodukten als auch bei der Herstellung von Reibbelägen eingesetzt. In diesen und anderen Baustoffen, wie z. B. Putz, Mörtel und Beton, werden durch die Polyacrylnitrilfasern das Biegeverhalten, das Energieaufnahmevermögen sowie die Schwindrißfestigkeit im Vergleich zu den unbewehrten Materialien wesentlich verbessert.

Aus Festigkeits- und Elastizitätsuntersuchungen ergab sich, daß sich synthetische Fasern, besonders Polyacrylnitrilfasern bestimmter Zusammensetzung auf Grund ihres guten PreisLeistungsverhältnisses dazu besonders eignen. Diese synthetischen Fasern besitzen in der Regel eine hydrophobe Oberfläche und lassen sich schlecht in Zement- oder Gipsgemenge einarbeiten.

Durch chemische Modifizierungen der Fasern wurde eine Möglichkeit der Hydrophilierung der Faseroberfläche gesucht. In der Textilindustrie erreichte man dies, indem man synthetische Fasern mit Polyamiderivaten, z. B. wäßrigen Lösungen von Polycaprolactam, das durch Oxäthylierung löslichmachende, hydrophile Gruppen enthält, behandelt [H. Frotscher, SVF — Fachorga Textilveredl. 19, 188, (1964)]. Eine chemische Ausrüstung von technisch einsetzbaren synthetischen Fasern führt in der Regel zu einem Qualitätsverlust der Faser für den technischen Einsatz.

Bei Polyacrylnitrilfasern kann man eine hydrophile Ausrüstung durch chemische Behandlung (aufwendige Anoxydierung der Faseroberfläche) vornehmen. Ein weiteres Problem tritt bei der Verarbeitung von Synthesefasern in Baustoffen auf. Verschiedene zement- oder gipsgebundene faserhaltige Baustoffmischungen müssen in einem Mischer mit Wasser befeuchtet werden, was jedoch häufig zu einer Knötchenbildung führen kann, da die hydraulischen Bindemittel Zement oder Gips hohe Affinität zu Wasser besitzen. Eine solche Knötchenbildung, die insbesondere bei Baustoffmischungen auftritt, die neben dem hydraulischen Bindemittel organische oder anorganische Fasern, wie Papierfasern oder synthetische Fasern enthalten, stört die Weiterverarbeitung des Baustoffgemisches und beeinträchtigt die Qualität des Endproduktes. Wird lediglich die Faser mit Wasser vorgefeuchtet, so kann es durch einen Verdichtungs- und Verfilzungseffekt ebenfalls zu Knötchenbildung kommen. Lösungen dafür werden in der DE-OS 38 13 341 vorgeschlagen. Hier werden die zement- oder gipsgebundenen Baustoffmischungen so befeuchtet, daß man das nötige Wasser in Form eines stabilen Schaumes zugebt. Dazu benötigt man Tenside, sowohl zur Benetzung als auch zur Schaumstabilisierung. Außerdem kann dieses Verfahren nur bei bestimmten Verfahrensweisen zur Herstellung von Baustoffmischungen benutzt werden. Bei der Herstellung von faserhaltigen Zementbauplatten ist dies nicht möglich. Hier können nur hydrophil ausgerüstete Fasern eingesetzt werden. Bei Einsatz von PAN-Fasern können diese entweder chemisch ausgerüstet oder durch polymeranaloge chemische Oberflächenreaktionen modifiziert werden. Eine chemische Ausrüstung der Bewehrungsfasern mit Tensiden muß so erfolgen, daß bei der Zementplattenherstellung diese Ausrüstung nicht wieder von der Faseroberfläche durch eine Konkurrenzdesorption stark verringert oder vollständig beseitigt wird. Auch darf die Bindung des Fasermaterials zum Zement nicht beeinträchtigt werden. Zum anderen muß noch darauf geachtet werden, daß bei der chemischen hydrophilierenden Ausrüstung zwar die Faser hydrophil ausgerüstet wird, aber dann bei der Einarbeitung in Baustoffmischungen es nicht zu Trennerscheinungen kommt. Der auf der Faser adsorbierte Film sollte deshalb auch gleichzeitig eine Bindungsaffinität zum Baustoffgemisch besitzen.

Bei einer durch Oberflächenreaktion erfolgten Modifizierung wird oftmals die Faser in ihrer Festigkeit beeinträchtigt. Damit verbunden kann dann ein leichter alkalischer Angriff auf die Faser bei der Verarbeitung, beispielsweise im Zement, erfolgen. Wäßrige Zementlösungen besitzen einen hohen alkalischen pH-Wert. Beim Abbinden des Zements tritt eine zeitweilige starke Erwärmung auf, wodurch die Faser infolge alkalischen Angriffs in ihrer Festigkeit geschädigt wird.

Um eine bessere Einarbeitbarkeit zu erhalten, wurde in der DE-OS 39 08 782 vorgeschlagen, die in Baustoffmischungen zugesetzten PAN-Fasern vorher mit mindestens einem Partikel des zugesetzten Matrixmaterials zu beschweren, indem man die PAN-Fasern vorher in einem zusätzlichen Verfahren mit dem Matrixmaterial, in diesem Falle mit Sand, durch eine Klebeverbindung fest beschwert. Damit wird ein zusätzliches Verfahren benötigt, und die so hergestellten Fasern sind nur für einen bestimmten Einsatzzweck verwendbar.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Hydrophilierungsmittel zu schaffen, mit dessen Hilfe im Herstellungsprozeß von Synthesefasern für technische Zwecke, insbesondere von Armierungs- und Prozeßfasern auf Acrylnitrilbasis, für den Einsatz in hydraulischen Bindern, diese selbständig hydrophil ausgerüstet werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Hydrophilierungsmittel, das aus einer Kombination von einer polymeren kationischen, einer betainischen Verbindung und einem Sulfobetain-sulfonat und/oder Sulfobetain-sulfonat als Hauptkomponenten im Molekularverhältnis von 1 : 1 : 1 besteht, die aus definierten verdünnten, wäßrigen Lösungen selbständig auf die Oberfläche der synthetischen Fasern als Komplex aufziehen.

Die Kombination besteht aus einer polymeren kationischen Verbindung, einem betainischen grenzflächenaktiven Stoff und einem anionischen Tensid mit teilweise betainischem Charakter, die überraschendweise freiwillig auf der Faseroberfläche aufziehen, ohne daß es zu bevorzugten Konkurrenzreaktionen kommt.

Die genannten Verbindungstypen ziehen selbständig im definierten Molekularverhältnis auf, wenn die Kon-



zentratonsverhältnisse der eingesetzten Verbindungen eingehalten werden.

Durch Extraktion der aufgezogenen Verbindungen wurde dieses Kombinationsverhältnis nachgewiesen. Damit dieser Vorgang im richtigen Verhältnis und ohne auftretende Schwierigkeiten anwendungstechnisch durchführbar wird, müssen zu dieser Kombination von Verbindungen weitere Formulierungshilfsmittel eingesetzt werden.

Einmal ist es notwendig, daß noch ein nichtionisches Tensid eingearbeitet wird, da es damit zu einer besseren Lösegeschwindigkeit beim Einsatz des Hydrophilierungsmittels kommt. In der Regel setzt man hier ein nichtionisches Tensid ein, das einen HLB-Wert zwischen 12 und 15 besitzt. Vorzugsweise wird ein nichtionisches Tensid benutzt, da dieses unter den Bedingungen des Aufziehens auf die Faser keine Konkurrenz für die Verbindungskombination darstellt. Die ausgerüstete Oberfläche darf nicht durch zusätzliche Formulierungshilfsmittel, die anschließend mit der ausgerüsteten Oberfläche wechselwirken, beeinträchtigt werden. Dazu zählen z. B. auch Zusätze, die bei der Verarbeitung eine zu starke Schaumbildung verhindern sollen. Außerdem reagiert die auf die Oberfläche adsorbierte Kombination oben genannter Verbindungen mit zusätzlich beim Herstellungsprozeß der synthetischen Fasern eingesetzten silikatischen wasserlöslichen Verbindungen, wie beispielsweise Wasserglas, filmbildend.

Das Hydrophilierungsmittel besteht aus:

4 bis 12 Gew.-% eines polymeren Pyrrolidiniumsalzes,

4 bis 13 Gew.-% eines oxethylierten Alkyl- oder Dialkyl-ammoniumbetains sowie

4 bis 7 Gew.-% eines Alkyl-bis(polyoxyethylen)-ammonium-sulfobetain-sulfinats und/oder -sulfobetain-sulfonats als Hauptkomponenten und

1 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids,

5 bis 10 Gew.-% eines niedermolekularen Alkohols oder Diols,

0,05 bis 2 Gew.-% eines Schaumminhibitors,

0,05 bis 2 Gew.-% eines unterstützenden Filmbildners und Ausgleich auf 100 Gew.-% mit Wasser, wobei die Hauptkomponenten im Molverhältnis 1 : 1 : 1 vorliegen.

Als polymere kationische Verbindung eignet sich beispielsweise Poly-1,1-dimethyl-3,4-dimethylen-pyrrolidinium-chlorid, welches durch radikalisch initiierte Polymerisation von Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid in Wasser unter Verwendung verschiedener Initiatorsysteme, hauptsächlich Peroxodisulfate, hergestellt werden kann. So sind Polymerisationsverfahren und Synthesetechnologien bekannt, wonach in Abhängigkeit von speziellen Verfahrensbedingungen, Initiatorsystemen oder polyfunktionellen Copolymeren entweder lineare, hochmolekulare wasserlösliche Polymerisate oder verzweigte hochmolekulare wasserlösliche Polymerisate erhalten werden können.

Durch Beeinflussung der Polymerisationsbedingungen, wie

- Monomerkonzentration,
- gegebenenfalls Comonomeranteil (wie SO<sub>2</sub> oder Acrylsäureamide, Triallylammoniumsalze),
- Dosiergeschwindigkeit und Konzentration des Initiators,
- den Oxydationsbedingungen bei der Initiator dosierung, können bevorzugt
  - niedermolekulare,
  - mittelmolekulare,
  - hochmolekulare sowie
  - hochmolekulare verzweigte Polymerisate hergestellt werden.

Besonders gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzen hochmolekulare verzweigte Polymerisate.

Als betainische Verbindung eignen sich besonders solche, die aus oxethylierten tertiären Aminen mit einer vorzugsweisen Alkylkettenlänge von C<sub>14</sub> bis C<sub>18</sub> und einem Polyoxyethylengehalt von 3 bis 20 EO-Einheiten via Allylierung mit Allylchlorid und anschließender Sulfonierung mit Hydrogensulfid in Gegenwart von Luftsauerstoff als Initiator bei pH 4—7 hergestellt werden. Diesen so hergestellten oxethylierten Sulfobetainen können auch aus den gleichen Ausgangsverbindungen (oxethylierte tertiäre Amine) mit Chloressigsäuresalzen hergestellte Carbobetaine im Mol-Verhältnis bis zu 1 : 1 zugemischt werden.

Wird bei der Umsetzung der oxethylierten Alkyl-n-alkyl-ammoniumverbindungen eine Sulfosulfonierung zu Gemischen aus beispielsweise Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain und Natrium-hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain durchgeführt, kann in einer nachfolgenden Oxydation die Sulfinatgruppe partiell oder vollständig in die Sulfonatgruppe überführt werden. Abhängig von der Reaktionsführung kann man die Sulfinato- oder Sulfonato-sulfobetaine in reiner Form oder in Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten. Die reinen Sulfinato- bzw. Sulfonato-sulfobetaine oder die Gemische mit den entsprechenden Sulfobetainen können als gut aufziehende hydrophile Filmbildner sowie als Schutzüberzug für den alkalischen Angriff auf die Faser in das Hydrophilierungsmittel eingesetzt werden. Zur Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften wird ein nichtionisches Tensid verwendet. Als nichtionisches Tensid können oxethylierte Fettalkoholgemische der Kettenlänge C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub> mit durchschnittlichem Gehalt von 8 bis 15 EO-Einheiten, C<sub>8</sub> bis C<sub>13</sub>-Alkylphenylpolyoxyethylene mit 8 bis 15 EO-Einheiten oder technische oxethylierte Fettalkoholgemische, die durch selektive Reduktion von Fettsäuregemischen mit hohem Anteil an ungesättigten Säuren unter Erhalt der Doppelbindungen hergestellt werden und durchschnittlich 16 bis 18 C-Atome aufweisen und einen durchschnittlichen EO-Gehalt von 5 bis 15 EO-Einheiten besitzen, benutzt werden. Des weiteren eignen sich dazu nichtionische Tenside, die zum Typ der Fettalkylpolyoxypropylen-polyoxyethylene gehören.

Als Schaumminhibitor werden kettengebrochene Dimethylpolysiloxane eingesetzt.

Für die Filmverbesserung setzt man ein Gemisch aus Triethoxysilylpropylamin und dem Alkoholyseprodukt

eines kettengebrochenen H-Polysiloxans als sogenannten unterstützenden Filmbildner ein.

Das erfindungsgemäße Hydrophilierungsmittel weist folgende Vorteile auf:

Der sich ausbildende hydrophile Film zieht selbständig aus definierten verdünnten, wäßrigen Lösungen auf die hydrophobe Faser auf, und zwar in Form eines Komplexes, bestehend aus einer kationischen polymeren Verbindung, einer betainischen Verbindung und gegebenenfalls aus einem Sulfinato-sulfobetain oder Sulfonato-sulfobetain.

Dieser auf der Faser befindliche Komplex ist in der Lage, einen silikatischen Film auszubilden.

Der sich an der Faseroberfläche ausgebildete hydrophile Film besitzt zusätzlich eine Schutzfunktion gegenüber einem alkalischen Angriff auf die Faseroberfläche durch das alkalische Milieu bei hydraulischen Bindern.

Die Erfindung wird anhand der Ausführungsbeispiele erläutert:

#### Beispiel 1

Das erfindungsgemäße Hydrophilierungsmittel besteht aus:

- 8 Gew.-% eines kationischen Polymers — eines Dimethyldiallylammoniumchlorid-Schwefeldioxid-Copolymerisats, welches nach DE-OS 37 21 416 durch radikalisch initiierte Copolymerisation einer mit Schwefeldioxid gesättigten 50- bis 70%igen wäßrigen Dimethyldiallylammoniumchloridlösung hergestellt wurde,
- 5 Gew.-% Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfo-3-propyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 4 EO-Einheiten,
- 4 Gew.-% Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-2-sulfinato-3-sulfo-3-propyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 4 EO-Einheiten,
- 2,5 Gew.-% Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-carboxymethyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 5 EO-Einheiten,
- 5 Gew.-% oxethyliertem Fettalkoholgemisch der Kettenlänge von C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>-Atomen mit einem durchschnittlichen EO-Gehalt von 12 Einheiten oder einem Nonylphenylpolyoxethylen mit 8 bis 12 EO-Einheiten,
- 10 Gew.-% Butandiol-1,3,
- 0,2 Gew.-% kettengebrochenem Dimethylpolysiloxan,
- 0,25 Gew.-% eines Gemisches aus Triethoxysilylpropylamin und dem Alkoholyseprodukt eines kettengebrochenen H-Polysiloxans,
- Rest Wasser.

Es wurde in verdünnter wäßriger Lösung zur Ausrüstung von Armierungs- und Prozeßfasern auf Acrylnitrilbasis für den Einsatz in hydraulischen Bindern verwendet.

#### Beispiel 2

Es wurde ein erfindungsgemäßes Hydrophilierungsmittel aus:

- 7 Gew.-% kationischem Polymer, welches ein teilweise amphoterer Terpolymerisat ist und beispielsweise nach DE-OS 27 10 008 durch radikalisch initiierte Polymerisation einer mit Schwefeldioxid gesättigten 50- bis 70%igen wäßrigen Dimethyldiallylammoniumchloridlösung, der man vorher noch 10 Mol-% Maleinsäure zugesetzt hatte, hergestellt wurde,
- 4,6 Gew.-% Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxethylen)-3-sulfo-3-propyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 4 EO-Einheiten,
- 4,6 Gew.-% Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-2-sulfinato-3-sulfo-3-propyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 4 EO-Einheiten,
- 1 Gew.-% Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-carboxymethyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 3 EO-Einheiten,
- 5 Gew.-% oxethyliertem Fettalkoholgemisch der Kettenlänge von C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>-Atomen mit einem durchschnittlichen EO-Gehalt von 12 Einheiten oder einem Nonylphenylpolyoxethylen mit 8 bis 12 EO-Einheiten,
- 2 Gew.-% Butandiol-1,3,
- 0,18 Gew.-% kettengebrochenes Dimethylpolysiloxan,
- 0,14 Gew.-% eines Gemisches aus Triethoxysilylpropylamin und dem Alkoholyseprodukt eines kettengebrochenen H-Polysiloxans,
- Rest Wasser,

hergestellt und zur Ausrüstung technischer PAN-Fasern für den Einsatz in hydraulischen Bindern verwendet.

#### Beispiel 3

Ein Hydrophilierungsmittel aus:

- 7,0 Gew.-% kationischem Polymer — ein verzweigtkettiges Polydimethyldiallylammoniumchlorid mit geringerem Restoligomerenanteil, das beispielsweise nach EP 264 710 (Beispiel 12) durch radikalisch initiierte Copolymerisation einer 52,3%igen wäßrigen Dimethyldiallylammoniumchloridlösung mit 0,5 Mol-% Methyltriallylammoniumchlorid hergestellt wurde,
- 9,6 Gew.-% Sulfobetainsulfonat/Sulfobetain-1 : 1-Komponentengemisch von Hexadecyl/octadecyl-bis-(poly-

oxyethylen)-2,3-disulfopropyl-ammoniumbetain und Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 4 EO-Einheiten,  
 5 Gew.-% oxethyliertem Fettalkoholgemisch der Kettenlänge von C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>-Atomen mit einem durchschnittlichen EO-Gehalt von 12 Einheiten oder einem Nonylphenylpolyoxyethylen mit 8 bis 12 EO-Einheiten,  
 2 Gew.-% Butandiol-1,3,  
 0,2 Gew.-% kettengebrochenem Dimethylpolysiloxan,  
 0,22 Gew.-% eines Gemisches aus Triethoxysilylpropylamin und dem Alkoholyseprodukt eines kettengebrochenen H-Polysiloxans,  
 Rest Wasser,

wurde hergestellt und zur Ausrüstung einer Armierungsfaser auf PAN-Basis eingesetzt.

#### Beispiel 4

Das Hydrophilierungsmittel wurde aus:

8 Gew.-% kationischem Polymer — ein verzweigt-kettiges, polykationisches Sulfobetain, das durch radikalisch initiierte (Sulfit/Peroxodisulfat) Copolymerisation einer 60%igen wäßrigen Dimethyldiallylammoniumchloridlösung, der man während der fortschreitenden Polymerisation kontinuierlich 0,2 Mol-% von vernetzend wirkenden Comonomeren Methyltriallylammoniumchlorid zusetzt, hergestellt wurde,  
 8 Gew.-% Sulfobetainsulfonat/Sulfobetain-1 : 1-Komponentengemisch von Dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylen)-2-sulfonato-3-sulfopropyl-ammoniumbetain und Dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 3 EO-Einheiten,  
 2 Gew.-% Dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylen)-carboxymethyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 4 EO-Einheiten,  
 5 Gew.-% oxethyliertem Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C<sub>18</sub> mit einem ungesättigten Anteil in der Kette und einem durchschnittlichen EO-Gehalt von 15 EO-Einheiten,  
 4 Gew.-% eines Gemisches aus Propandiol-1,3 und n-Butanol im Gewichtsverhältnis 1 : 1,  
 0,15 Gew.-% kettengebrochenem Dimethylpolysiloxan,  
 0,18 Gew.-% eines Gemisches aus Triethoxysilylpropylamin und dem Alkoholyseprodukt eines kettengebrochenen H-Polysiloxans,  
 Rest Wasser,

hergestellt und zur Ausrüstung einer Prozeßfaser auf PAN-Basis verwendet.

#### Beispiel 5

Hydrophilierungsmittel, bestehend aus

9 Gew.-% kationischem Polymer — ein kommerziell verfügbares Homopolymerisat des Dimethyldiallylammoniumchlorids mit einer durchschnittlichen Molmasse von 40 000 g/mol,  
 6 Gew.-% Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 4 EO-Einheiten,  
 4 Gew.-% Sulfobetainsulfonat/Sulfobetain-1 : 1-Komponentengemisch von Dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylen)-2-sulfonato-3-sulfopropyl-ammoniumbetain und Dodecyl/tetradecyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 3 EO-Einheiten,  
 5 Gew.-% oxethyliertem Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C<sub>18</sub> mit einem ungesättigten Anteil in der Kette und einem durchschnittlichen EO-Gehalt von 15 EO-Einheiten,  
 8 Gew.-% eines Gemisches aus Propandiol-1,3 und n-Butanol im Gewichtsverhältnis 1 : 1,  
 0,24 Gew.-% kettengebrochenem Dimethylpolysiloxan,  
 0,25 Gew.-% eines Gemisches aus Triethoxysilylpropylamin und dem Alkoholyseprodukt eines kettengebrochenen H-Polysiloxans,  
 Rest Wasser.

Es wurde zur Ausrüstung von Armierungsfasern auf PAN-Basis verwendet.

#### Beispiel 6

Hydrophilierungsmittel, bestehend aus:

8 Gew.-% kationischem Polymer — ein kommerziell verfügbares Homopolymerisat des Dimethyldiallylammoniumchlorids mit einer durchschnittlichen Molmasse von 80 000 g/mol,  
 10 Gew.-% Sulfonato-sulfobetain/Sulfobetain-1 : 1-Komponentengemisch aus Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-2,3-disulfopropyl-ammoniumbetain und Hexadecyl/octadecyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain mit einem Polyoxyethylengehalt von 3 EO-Einheiten,  
 5 Gew.-% oxethyliertem Fettalkoholgemisch der Kettenlänge von C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>-Atomen mit einem durchschnittlichen EO-Gehalt von 12 Einheiten oder einem Nonylphenylpolyoxyethylen mit 8 bis 12 EO-Einheiten,  
 2 Gew.-% Butandiol-1,3,

0,25 Gew.-% kettengebrochenem Dimethylpolysiloxan,  
 0,3 Gew.-% eines Gemisches aus Triethoxysilylpropylamin und dem Alkoholyseprodukt eines kettengebroche-  
 nen H-Polysiloxans,  
 Rest Wasser.

5

Es wurde zur Ausrüstung von Prozeßfasern auf PAN-Basis verwendet.

#### Patentansprüche

- 10 1. Hydrophilierungsmittel zur Ausrüstung von Synthesefasern für technische Einsatzgebiete, insbesondere  
 von Armierungs- und Prozeßfasern auf Acrylnitrilbasis, für den Einsatz in hydraulischen Bindern, bestehend  
 aus  
 4 bis 12 Gew.-% eines polymeren Pyrrolidiniumsalzes,  
 4 bis 13 Gew.-% eines oxethylierten Alkyl- oder Dialkylammoniumbetains sowie  
 15 4 bis 7 Gew.-% eines Alkyl-bis(polyoxyethylen)-ammoniumsulfobetain-sulfinate und/oder -sulfobetain-sul-  
 fonats als Hauptkomponenten und  
 1 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids,  
 5 bis 10 Gew.-% eines niedermolekularen Alkohols oder Diols,  
 0,05 bis 2 Gew.-% eines Schauminhibitors,  
 20 0,05 bis 2 Gew.-% eines unterstützenden Filmbildners und Ausgleich auf 100 Gew.-% mit Wasser, wobei die  
 Hauptkomponenten im Molverhältnis 1 : 1 : 1 vorliegen.  
 2. Hydrophilierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymeres Pyrrolidiniumsalz  
 Poly-1,1-dimethyl-3,4-dimethylen-pyrrolidinium-chlorid oder Copolymerisate des Dimethyl-diallyl-ammo-  
 niumchlorids mit Schwefeldioxid oder Acrylsäureamid eingesetzt wird.  
 25 3. Hydrophilierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxethylierte Alkyl- oder  
 Dialkyl-ammoniumbetain ein Alkyl-bis-(polyoxyethylen)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain mit einer Alkyl-  
 kettenlänge von C<sub>14</sub> bis C<sub>18</sub> und einem Polyoxyethylengehalt von 3 bis 20 EO-Einheiten ist.  
 4. Hydrophilierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl-bis(polyoxyethy-  
 len)-ammonium-sulfobetain-sulfonat ein Alkyl-bis-(polyoxyethylen)-2-sulfonato-3-sulfopropyl-ammonium-  
 30 betain mit einer Alkylkettenlänge von C<sub>14</sub> bis C<sub>18</sub> und einem Polyoxyethylengehalt von 3 bis 20 EO-Einhei-  
 ten ist.  
 5. Hydrophilierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl-bis(polyoxyethy-  
 len)-ammonium-sulfobetain-sulfonat ein Alkyl-bis-(polyoxyethylen)-2,3-disulfopropyl-ammoniumbetain mit  
 einer Alkylkettenlänge von C<sub>14</sub> bis C<sub>18</sub> und einem Polyoxyethylengehalt von 3 bis 20 EO-Einheiten ist.

35

40

45

50

55

60

65